



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ **Offenlegungsschrift**  
⑯ **DE 198 16 148 A 1**

⑯ Aktenzeichen: 198 16 148.4  
⑯ Anmeldetag: 9. 4. 98  
⑯ Offenlegungstag: 21. 10. 99

⑯ Int. Cl. 6:  
**C 08 L 83/04**  
C 08 L 51/08  
C 08 L 33/04  
A 61 K 6/00  
C 09 D 4/02  
C 09 D 133/04  
C 09 D 183/04  
// G11B 5/62, D06N  
3/04, 3/12, D06M 17/04

**DE 198 16 148 A 1**

⑯ Anmelder:  
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

⑯ Erfinder:  
Ebenhoch, Jochen, Dr., 84489 Burghausen, DE;  
Kreis, Gerhard, Dr., 84489 Burghausen, DE;  
Hierstetter, Thomas, Dr., 84489 Burghausen, DE;  
Geck, Michael, Dr., 84489 Burghausen, DE

⑯ Entgegenhaltungen:  
DE 1 95 19 446 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Organopolysiloxanpartikel enthaltende acrylathaltige Zusammensetzung

⑯ Gegenstand der Erfindung sind polymerisierbare Zusammensetzungen, welche

- A) polymerisierbares (Meth)acrylat und
- B) Organopolysiloxanpartikel, die aus einem einzigen Molekül bestehen, vernetzt sind, einen mittleren Durchmesser von 5 bis 200 nm aufweisen, die in einem Lösungsmittel, das ausgewählt wird aus Toluol, Tetrahydrofuran und Wasser bei 20°C zu mindestens 5 Gew.-% löslich sind und bei denen mindestens 80% der Partikel einen Durchmesser besitzen, der höchstens 30% vom mittleren Durchmesser abweicht; umfassen.

# DE 198 16 148 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft polymerisierbare Zusammensetzungen, welche polymerisierbares (Meth)acrylat und Organopolysiloxanpartikel umfassen und die nach Polymerisation dieser Massen erhaltenen Polymere.

Acrylathaltige Zusammensetzungen werden mit Organopolysiloxanen versetzt, um die physikalischen Eigenschaften der Polymere zu verändern.

Beispielsweise sind in der DE-A-39 13 252 pastöse aushärtbare Methacrylatmassen beschrieben, die agglomerierte Organopolysiloxanpartikel als Füllstoff enthalten. Die Viskosität der Methacrylatmassen steigt insbesondere bei hohen Füllgraden stark an und verschlechtert deren Verarbeitbarkeit. Wenn diese Methacrylatmassen als Dentalmassen, wie Füllungsmaterialien eingesetzt werden, sind hohe Füllgrade sehr erwünscht, da dadurch die Schrumpfung beim Aushärten der Massen stark eingeschränkt werden kann.

Siliconhaltige Schlagzähigkeitsmodifizierer werden in Acrylatmassen eingesetzt, weil diese im Gegensatz zu rein organischen Materialien eine bessere Oxidationsbeständigkeit und niedrige Glasübergangstemperatur bewirken.

Methacrylatmodifizierte Siliconkautschukteilchen dienen in einer Acrylatmasse der EP-A-398 577 als Verbesserer der Schlagzähigkeit. Hohe Füllgrade an Siliconkautschukteilchen führen auch hier zu Agglomeraten, die die Wirkung der Schlagzähigkeitsverbesserer beschränken und die Viskosität der Masse erhöhen.

Die Agglomerate aus Organopolysiloxanpartikeln führen außerdem zu Trübungen in den (Meth)acrylatmassen.

Es bestand die Aufgabe, Organopolysiloxanpartikel enthaltende (meth)acrylathaltige Zusammensetzungen bereitzustellen, in denen die Organopolysiloxanpartikel homogen verteilt und nicht agglomeriert vorliegen.

20 Gegenstand der Erfindung sind polymerisierbare Zusammensetzungen, welche

A) polymerisierbares (Meth)acrylat und

B) Organopolysiloxanpartikel, die aus einem einzigen Molekül bestehen, vernetzt sind, einen mittleren Durchmesser von 5 bis 200 nm aufweisen, die in einem Lösungsmittel, das ausgewählt wird aus Toluol, Tetrahydrofuran und 25 Wasser bei 20°C zu mindestens 5 Gew.-% löslich sind und bei denen mindestens 80% der Partikel einen Durchmesser besitzen, der höchstens 30% vom mittleren Durchmesser abweicht, umfassen.

Die Organopolysiloxanpartikel (B) sind im polymerisierbaren Acrylat homogen verteilt, verhalten sich wie gelöste Partikel und weisen deshalb nahezu keine Agglomerate auf.

30 Die mechanischen und optischen Eigenschaften der Zusammensetzungen sind deshalb gezielt einstellbar.

Beim Einsatz von Organopolysiloxanpartikeln (B), die einen mittleren Durchmesser von höchstens 100 nm aufweisen, können im Gegensatz zum Einsatz Agglomerate bildender Partikel optisch klare bis transparente polymerisierbare Zusammensetzungen hergestellt werden.

35 Zusammensetzungen mit hohen Füllgraden weisen wenig erhöhte Viskositäten im Vergleich zum reinen polymerisierbaren Acrylat (A) auf und sind deshalb gut zu verarbeiten. Solche Zusammensetzungen weisen geringen Volumenschwund bei der Polymerisation auf.

Die mit Organopolysiloxanpartikeln modifizierten Polymere weisen auch eine geringere Wasseraufnahme auf, was besonders bei Verwendung der ausgehärteten Polymere als optische Speichermaterialien, wie z. B. compact discs, von Bedeutung ist.

40 Ferner führen die Organopolysiloxanpartikel (B) zu Zusammensetzungen mit einer deutlich verbesserten Bruch- und Schlagzähigkeit der resultierenden Polymere.

Die polymerisierbaren (Meth)acrylate (A) sind Monomere oder Monomermischungen oder aus polymerisierbaren (Meth)acrylathaltigen Monomeren aufgebaute polymerisierbare Oligomere oder polymerisierbare Polymere, z. B. Makromonomere. Die Schreibweise (Meth)acrylat umfaßt hier und nachstehend allgemein alle C=C-ungesättigten Verbindungen mit benachbarter konjugierter Carboxylgruppe und insbesondere alle Acrylate und Methacrylate.

Beispiele für bevorzugte Monomere sind (Meth)acrylsäure und die C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylester von (Meth)acrylsäure, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Cyclohexylmethyl(meth)acrylat, Tricyclodecyl(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykol-45 di(meth)acrylat, Butandiol di(meth)acrylat, Hexandiodi(meth)acrylat, Decandiodi(meth)acrylat, Dodecandiol di(meth)acrylat, 2-(Hydroxyethyl)-(meth)acrylat, 3-(Hydroxypropyl)(meth)acrylat, Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, siloxanhaltige (Meth)acrylate, wie Bis(meth)acryloxy-alkylen-disiloxane und Oligosiloxane mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, sowie die Produkte der Reaktionen von Isocyanaten, mit OH-gruppenhaltigen Methacrylaten. Beispiele für die zuletzt erwähnten Produkte sind die durch Umsetzung von 1 Mol Hexamethylendiisocyanat mit 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat und von 1 Mol Tri(6-isocyanatoethyl)biuret mit 3 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat erhaltenen Produkte. Besonders bevorzugt sind Methyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure.

Für Dentalmaterialien sind besonders Triethylenglykoldimethacrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, 2,2-Bis-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenylpropan (Bis-GMA), Bis(omega-methacryloxyalkyl)disiloxan und die durch die Reaktion von 1 Mol 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat mit 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat erhaltenen Produkte bevorzugt.

Der Einsatz von polyfunktionellen (Meth)acrylaten führt zur Bildung von vernetzten Materialien, die sich durch weitere verbesserte Eigenschaften auszeichnen.

Oligomere (Meth)acrylate sind aus 2 bis 5 (Meth)acrylat-Einheiten aufgebaut, polymere (Meth)acrylate sind aus mindestens 6 (Meth)acrylat-Einheiten, vorzugsweise aus höchstens 30 (Meth)acrylat-Einheiten aufgebaut.

55 Vorzugsweise werden mono- oder polyfunktionelle (Meth)acrylate eingesetzt.

Das polymerisierbare Material kann auch weitere Polymerisate, wie Perlpolymerisate von Methylmethacrylat oder von Mischungen aus Methylmethacrylat mit anderen (Meth)acrylaten enthalten.

# DE 198 16 148 A 1

stens 20 Gew.-% der Gesamtmenge der polymerisierbaren Zusammensetzung und vorzugsweise höchstens 90 Gew.-%, insbesondere höchstens 60 Gew.-% der Gesamtmenge der polymerisierbaren Zusammensetzung.

Als Organopolysiloxanpartikel (B) werden die aus EP-A-744 432 bekannten Organopolysiloxanpartikel eingesetzt.

Die Organopolysiloxanpartikel (B) weisen typischerweise mittlere Molmassen von mindestens  $10^5$ , insbesondere  $5 \times 10^5$  bis höchstens  $10^{10}$ , insbesondere  $10^9$  auf. Die mittleren Durchmesser der Organopolysiloxanpartikel (B) betragen vorzugsweise mindestens 10 und höchstens 150 nm. Vorzugsweise besitzen mindestens 80% der Partikel einen Durchmesser, der höchstens 20%, insbesondere höchstens 10% vom mittleren Durchmesser abweicht.

Bei den Organopolysiloxanpartikeln (B) handelt es sich vorzugsweise um sphärische Mikrogele.

Die Organopolysiloxanpartikel (B) sind intramolekular vernetzt, weisen aber keine intermolekulare Vernetzung zwischen den Organopolysiloxanpartikeln (B) auf. Deshalb sind die Organopolysiloxanpartikel (B) gut in Lösungsmitteln löslich.

Das Lösungsmittel, in dem sich die Organopolysiloxanpartikel (B) zu mindestens 5 Gew.-% lösen, hängt vom Aufbau der Organopolysiloxanpartikel (B) und insbesondere von den sich an der Oberfläche der Organopolysiloxanpartikel (B) befindenden Gruppen ab. Für alle Organopolysiloxanpartikel (B) gibt es ein geeignetes Lösungsmittel.

Die Löslichkeit der Organopolysiloxanpartikel (B) wird beispielsweise bei 20°C bestimmt. Besonders geeignet als Lösungsmittel für Organopolysiloxanpartikel (B) mit Kohlenwasserstoffresten ist Toluol, für Organopolysiloxanpartikel (B) mit Aminoresten ist Tetrahydrofuran und für Organopolysiloxanpartikel (B) mit Sulfonatresten ist Wasser. Beispielsweise sind Organopolysiloxanpartikel (B) mit Kohlenwasserstoffresten in Toluol nahezu unbegrenzt und in flüssigem Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 35 mPa · s bei 25°C bis zu 15 Gew.-% löslich. Vorzugsweise sind die Organopolysiloxanpartikel (B) in einem Lösungsmittel, das ausgewählt wird aus Toluol, Tetrahydrofuran und Wasser, zu mindestens 10 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 15 Gew.-% löslich.

Vorzugsweise sind die Organopolysiloxanpartikel (B) aufgebaut aus 0,5 bis 80,0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel

$[R_3SiO_{1/2}]$  (1),

25

0 bis 99,0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel

$[R_2SiO_{2/2}]$  (2),

30

0 bis 99,5 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel

$[RSiO_{3/2}]$  (3),

35

0 bis 80,0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel

$[SiO_{4/2}]$  (4) und

40

0 bis 20,0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel

$[R_aSi(O_{(3-a)/2})-R^1-X-(R^1-Si(O_{(3-a)/2}))_bR_a]$  (5),

wobei

R ein Wasserstoffatom oder gleiche oder verschiedene einwertige SiC-gebundene, gegebenenfalls substituierte C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffreste,

45

R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene zweiwertige SiC-gebundene, gegebenenfalls substituierte C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffreste, welche durch zweibindige, beidseitig an Kohlenstoffatome gebundene Reste aus der Gruppe -O-, -COO-, -OOC-, -CONR<sup>2</sup>-, -NR<sup>2</sup>CO- und -CO- unterbrochen sein können,

R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Rest R,

X einen Rest aus der Gruppe -N=N-, -O-O-, -S-S- und -C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

50

a die Werte 0, 1 oder 2 und,

b die Werte 0 oder 1 bedeuten,

mit der Maßgabe, daß die Summe der Einheiten der allgemeinen Formeln (3) und (4) mindestens 0,5 Gew.-% beträgt.

Beispiele für unsubstituierte Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclohexylrest; Arylreste, wie der Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste. Xylylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der alpha- und der β-Phenylethylrest.

55

Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste als Rest R sind halogenierte Kohlenwasserstoffreste, Mercaptoalkylreste; Ureidoalkylreste; Epoxialkylreste; (Meth)acryloxyalkylreste, Cyanoalkylreste; Aminoalkylreste; Aminoarylreste; quarternäre Ammoniumreste; Hydroxalkylreste; Phosphonsäurereste; Phosphonatreste und Sulfonatreste.

60

Bei dem Rest R handelt es sich bevorzugt um unsubstituierte und substituierte C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylreste. Wasserstoff und den Phenylrest, insbesondere um den Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Octyl-, Hexyl-, Dodecyl-, Octadecyl-, Phenyl-, Vinyl-, Allyl-, Methacryloxypropyl-, 3-Chlorpropyl-, 3-Mercaptopropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-(2,3-Dihydroxypropoxy)propyl-, 3-Aminopropyl- und den (2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-Rest. Wasserstoff und quarternäre Ammoniumreste.

Beispiele für zweiwertige Kohlenwasserstoffreste R<sup>1</sup> sind gesättigte Alkylenreste wie der Methylen- und Ethylenrest, sowie Propylen-, Butylen-, Pentylen-, Hexylen-, Cyclohexylen- und Octadecylenreste oder ungesättigte Alkylen- oder Arylenreste, wie der Hexenylenrest und Phenylreste und insbesondere Reste der Formeln (6)

65

$-(CH_2)_3N(R^3)-C(O)-(CH_2)_2-C(CN)(CH_3)-$  (6).

# DE 198 16 148 A 1

in der  
 $R^3$  ein Wasserstoffatom, einen Methyl- oder Cyclohexylrest bedeutet und (7)

5  $-(CH_2)_3-O-C(O)-(CH_2)_2-C(O)-$  (7).

Bevorzugte Reste X sind -N=N- und -O-O-.

Besonders bevorzugte Einheiten der allgemeinen Formel (5) fallen unter die allgemeine Formel (8)

10  $[(CH_2)_aSi(O_{(3-a)/2})-(CH_2)_3-N(R^3)-C(O)-(CH_2)_2-C(CN)(CH_3)-N=]_2$

in der a und  $R^3$  die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

Vorzugsweise enthalten die Organopolysiloxanpartikel (B)

1 bis 80,0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (1).  
 15 0 bis 98,0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (2).  
 0 bis 99,0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (3).  
 0 bis 50,0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (4) und  
 0 bis 10,0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (5)

mit der Maßgabe, daß die Summe der Einheiten der allgemeinen Formeln (3) und (4) mindestens 1 Gew.-% beträgt.

20 0 bis 100,0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (1).  
 0 bis 94,0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (2).  
 1 bis 95,0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (3).  
 0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (4) und  
 25 0 bis 5,0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (5).

Vorzugsweise sind an den Oberflächen der Organopolysiloxanpartikel (B) mindestens 1 Gew.-%, insbesondere mindestens 5 Gew.-% Reste R, die ausgewählt werden aus (Meth)acryloxyalkylresten, wie Methacryloxypropylest und Methacryloxypropylest; Epoxialkylresten, wie Glycidylrest; Mercaptoalkyl-, Aminoalkyl-, Ureidoalkyl-, und Alkenylresten, wie Vinylresten.

30 Die Organopolysiloxanpartikel (B) werden vorzugsweise in einem Verfahren hergestellt, bei dem in einem ersten Schritt durch Zudosieren von Silanen der allgemeinen Formel (9)

$R_cSi(OR^4)_{4-c}$  (9).

35 und gegebenenfalls siliciumorganischen Verbindungen der allgemeinen Formel (10)

$R_d(R^4O)_eSiO_{4-d-e}$  (10).

und gegebenenfalls siliciumorganischen Verbindungen aus Einheiten der allgemeinen Formel (11)

40  $R_aSi((OR^4)_{3-a})-R^1-X-(R^1-Si(OR^4)_{3-a})_bR_a$  (11).

wobei

$R^4$  die Bedeutungen von R.

45 e die Werte 0, 1, 2 oder 3.

d und e jeweils unabhängig voneinander die Werte 0, 1, 2, 3 oder 4 und

R, X, a und b die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

zu einer bewegten Mischung aus Emulgator und Wasser eine kolloidale Suspension von Organopolysiloxanpartikeln hergestellt wird und

50 in einem zweiten Schritt die kolloidale Suspension mit siliciumorganischer Verbindung der allgemeinen Formel (12)

$(R^5_3Si)_fY^1$  (12).

ersetzt wird, wobei

55  $Y^1$  für die Bedeutungen f = 1 ein Wasserstoffatom, -OR<sup>6</sup>, OR<sup>5</sup><sub>2</sub> oder -OOCR<sup>6</sup> und  
 für die Bedeutungen f = 2 -O- oder -S- bedeutet.

$R^5$  und  $R^6$  die Bedeutungen von R und

f die Werte 1 oder 2 aufweisen.

mit der Maßgabe, daß die siliciumorganischen Verbindungen der allgemeinen Formel (12) wasserlöslich sind oder in

60 Wasser zu einer wasserlöslichen Verbindung hydrolysierten.

Die interpartikuläre Kondensation der Organopolysiloxanpartikel wird verhindert, indem die nach dem ersten Schritt verbliebenen, kondensationsfähigen Gruppen mit ausschließlich monofunktionelle Triorganosilylgruppen enthaltenden siliciumorganischen Verbindungen abgesättigt werden.

65 Vorzugsweise werden bei der Hydrolyse- oder Kondensationsreaktion der siliciumorganischen Verbindungen der allgemeinen Formel (12) keine Nebenprodukte, wie Salzsäure oder Ammoniak gebildet, die die Ionenstärke des wässrigen kolloidalen Systems wesentlich vergrößern. Besonders bevorzugt werden als siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel (12) Trimethylmethoxysilan, Trimethylethoxysilan, Hexamethyldisiloxan, Vinyldimethylmethoxysilan, Vinyldimethylethoxysilan, 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und Mischungen davon eingesetzt.

# DE 198 16 148 A 1

Die Isolierung der Organopolysiloxanpartikel aus den kolloidalen Suspensionen nach Beendigung des zweiten Reaktionsschrittes kann nach bekannten Verfahren erfolgen, beispielsweise durch Koagulation der Latices mittels Salzzugabe oder durch Zugabe von polaren Lösungsmitteln.

Organopolysiloxanpartikel, die in der Summe mehr als ca. 15 Gew.-% an Einheiten der allgemeinen Formeln (3) und (4) enthalten, werden vorzugsweise nach Isolierung im Anschluß an den zweiten Schritt in einem dritten Reaktionsschritt (5) in einem aprotischen Lösungsmittel mit Siliciumorganischer Verbindung der allgemeinen Formel (13) und/oder (14)

$(R^5_3Si)_tY^2$  (13).



ersetzt, wobei  $Y^2$  für die Bedeutungen  $t = 1$  Wasserstoff-, Halogenatome,  $-OR^6$ ,  $-NR^6_2$ ,  $-ONR^6_2$  oder  $-OOCR^6$  und für die Bedeutungen  $t = 2$   $-O-$ ,  $-N(R^6)-$  oder  $-S-$ .

$Y^3$  die Reste  $-O-$ ,  $-N(R^6)-$  oder  $-S-$ .

Werte von 1 bis 30, insbesondere 2, 3 oder 4, bedeuten und  $t$ ,  $R^5$  und  $R^6$  die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

g Im dritten Schritt werden vorzugsweise siliziumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel (13) eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden als siliziumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel (13) in diesem dritten Reaktionsschritt Trimethylchlorsilan, Dimethylchlorsilan, Vinyldimethylchlorsilan, Hexamethyldisilazan, 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazan, oder Gennische aus Disilazanen bzw. Chlorsilanen eingesetzt.

Die eingesetzten Mengen an Verbindungen der allgemeinen Formeln (9) bis (14) werden so gewählt, daß die gewünschten Organopolysiloxanpartikel erhalten werden. Die eingesetzten Mengen an Verbindungen der allgemeinen Formeln (9) bis (11) werden im ersten Reaktionsschritt nahezu quantitativ eingebaut und steuern den Vernetzungsgrad der Organopolysiloxanpartikel in wäßriger Suspension. Die im zweiten und gegebenenfalls im dritten Reaktionsschritt eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formeln (12) bzw. (13) und (14) werden jeweils im Überschuß eingesetzt und somit nicht vollständig in die Organopolysiloxanpartikel eingebaut. Vorzugsweise werden 0,2 bis 10, insbesondere 0,5 bis 3 Gewichtsteile Verbindungen der allgemeinen Formeln (12) im zweiten Reaktionsschritt, bzw. der Summe der Verbindungen der allgemeinen Formeln (12), (13) und (14) im zweiten und dritten Reaktionsschritt, pro Gewichtsteil an Verbindungen der allgemeinen Formeln (9) bis (11) eingesetzt.

Wenn ein dritter Reaktionsschritt durchgeführt wird, beträgt das Verhältnis der im zweiten Reaktionsschritt eingesetzten Menge der Verbindungen der allgemeinen Formeln (12) zu der im dritten Reaktionsschritt eingesetzten Menge der Verbindungen der allgemeinen Formel (13) und (14) vorzugsweise 1 : 10 bis 2 : 1, insbesondere 1 : 5 bis 1 : 1.

Bei dem Rest  $R^6$  handelt es sich bevorzugt um unsubstituierte C1- bis C6-Alkylreste und den Phenylrest, wobei Methyl-, Ethyl- und Propylreste besonders bevorzugt sind.

Besonders geeignete Emulgatoren sind Alkylsulfate, z. B. mit einer Kettenlänge von 8-18 C-Atomen, Aryl- und Alkylethersulfate mit 8-18 C-Atomen im hydrophoben Rest und 1-40 Ethylenoxid(EO)- bzw. Propylenoxid(PO)-Einheiten:

Sulfonate, z. B. Alkylsulfonate mit 8-18 C-Atomen, Alkylarylsulfonate mit 8-18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobensteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4-15 C-Atomen; ggf. können diese Alkohole oder Alkylphenole auch mit 1-40 EO-Einheiten ethoxyliert sein:

Alkali- und Ammoniumsalze von Carbonsäuren mit 8-20 C-Atomen im Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest; Alkali- und Ammoniumsalze von Phosphorsäureestersäuren mit 8-20 C-Atomen im Alkyl- und Alkarylrest; Alkylether- bzw. Alkaryletherphosphate mit 8-20 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkarylrest und 1-40 EO-Einheiten:

Alkylpolyglykolether mit 2-40 EO-Einheiten und Alkylresten von 4-20 C-Atomen; Alkylarylpolyglykolether mit 2-40 EO-Einheiten und 8-20 C-Atomen in den Alkyl- und Arylresten;

Ethylenoxid/Propylenoxid(EO/PO)-Blockcopolymeren mit 8-40 EO- bzw. PO-Einheiten:

Fettsäurepolyglykolester mit 6-24 C-Atomen und 2-40 EO-Einheiten; Alkylpolyglykoside, Naturstoffe und deren Derivate, wie Lecithin, Lanolin, Saponine, Cellulose; Cellulosealkyether und Carboxyalkylcellulosen, deren Alkylgruppen jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatome besitzen;

und polare Gruppen enthaltende lineare Organopolysiloxane mit Alkoxygruppen mit bis zu 24 C-Atomen und/oder bis zu 40 EO- und/oder PO-Gruppen:

Salze von primären, sekundären und tertiären Fettsäuren mit 8-24 C-Atomen mit Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäuren;

Quaternäre Ammoniumsalze wie Halogenide, Sulfate, Phosphate, Acetate oder Hydroxide, deren Alkylgruppen unabhängig voneinander 1-24 C-Atome besitzen; gegebenenfalls können die Alkyl- oder Alkaryl- oder Aralkylgruppen der quaternären Ammoniumverbindungen auch teilweise ethoxyliert sein (1-40 EO-Einheiten):

Alkylpyridinium-, Alkylimidazolinium- und Alkyloxazoliniumsalze, deren Alkylkette bis zu 18 C-Atome besitzt, in Form ihrer Halogenide, Sulfate, Phosphate oder Acetate.

Bevorzugt sind aliphatisch substituierte Benzolsulfonsäuren und deren Salze sowie gegebenenfalls teilethoxylierte quarternäre Ammoniumhalogenide und -hydroxide. Besonders bevorzugt sind Dodecylbenzolsulfonsäure und Benzylidimethyl-[-{2-(p-1,1,3,3-tetramethylbutyl-phenoxy)-ethoxy}-ethyl]-ammoniumchlorid (Benzethoniumchlorid).

Die einzusetzende Menge an Emulgator beträgt von 0,5-50 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0-30 Gew.-%, jeweils bezo-

gen der organischen Phase.

# DE 198 16 148 A 1

gen auf die insgesamt eingesetzte Menge an siliziumorganischen Ausgangsverbindungen des ersten und zweiten Reaktionsschrittes. Die siliziumorganischen Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formeln (9) bis (11) werden während des ersten Reaktionsschrittes bevorzugt dosiert zugegeben. Vorzugsweise werden alle Ausgangskomponenten der allgemeinen Formeln (9) bis (11) vor der Dosierung während des ersten Reaktionsschrittes im gewünschten Verhältnis gemischt; um eine homogene Mischung zu erhalten, werden gegebenenfalls zusätzlich 0,1–30 Gew.-% bezogen auf die Summe der Ausgangskomponenten der allgemeinen Formeln (9) bis (11), Alkanol der Formel  $R^7OH$ , bei dem  $R^7$  ein Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist, als Löslichkeitsvermittler zugesetzt, wobei die Alkanole Methanol und Ethanol besonders bevorzugt sind.

Als aprotisches organisches Lösungsmittel werden im dritten Schritt vorzugsweise die vorstehend beschriebenen

10 Ether, Kohlenwasserstoffe, Ketone und Organopolysiloxane, insbesondere Tetrahydrofuran, Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Toluol verwendet. Die Umsetzung sowohl im ersten (Emulsionspolykondensation-/Polymerisation) als auch im zweiten Reaktionsschritt wird vorzugsweise bei 5–95°C, insbesondere bei 10–85°C und besonders bevorzugt bei 10–40°C durchgeführt. Der pH-Wert beträgt jeweils von 1–12, vorzugsweise von 1–4 oder von 7–11, in Abhängigkeit von der Säure-/Basestabilität der Reste  $R$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  der Ausgangsverbindungen (9) bis (13).

15 Bei der Herstellung der kolloidalen Suspensionen während des ersten Reaktionsschrittes ist es für die Stabilität der Emulsion vorteilhaft, nach Ende der Dosierung der siliziumorganischen Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formeln (9) bis (11) noch 1 bis 24 Stunden nachzurühren. Das bei der Hydrolyse freigesetzte Alkanol kann durch Destillation, ggf. unter reduziertem Druck, entfernt werden, was aber nicht bevorzugt ist. Der Festgehalt der nach dem ersten Schritt hergestellten kolloidalen Suspension sollte vorzugsweise maximal 25 Gew.-% betragen, da sonst ein hoher Anstieg der Viskosität die weitere Umsetzung erschwert. Bei der Umsetzung der kolloidalen Suspension mit siliziumorganischer Verbindung der allgemeinen Formel (12) im zweiten Reaktionsschritt ist es zur Erzielung einer möglichst vollständigen Reaktion ebenfalls vorteilhaft, nach Ende der Zugabe von Verbindungen der allgemeinen Formel (12) noch 1–48 Stunden nachzurühren.

Die Umsetzung mit siliziumorganischer Verbindung der allgemeinen Formel (13) und (14) im dritten Reaktionsschritt

25 wird vorzugsweise bei 5–95°C, insbesondere bei 10–85°C und besonders bevorzugt bei 10–40°C durchgeführt. Zur Erzielung einer möglichst vollständigen Reaktion ist es wiederum vorteilhaft, nach Ende der Zugabe der Verbindung der allgemeinen Formel (13) und (14) noch 1–24 Stunden nachzurühren.

Zur strukturellen Charakterisierung der Organopolysiloxanpartikel (B) eignet sich besonders die statische und dynamische Lichtstreuung.

30 Bevorzugt ist ein Anteil an Organopolysiloxanpartikeln (B) an der Gesamtmenge der polymerisierbaren Zusammensetzungen von mindestens 0,1 Gew.-%, insbesondere mindestens 0,4 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 2 Gew.-%, und höchstens 95 Gew.-%, insbesondere höchstens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 85 Gew.-%.

Zum Einsatz kommen können auch Gemische von Organopolysiloxanpartikeln, welche zwei oder mehrere verschiedene Größen haben, um die Viskosität so niedrig und den Füllgrad so hoch wie möglich zu halten. Das Verhältnis der Radien zweier verschieden großen Organopolysiloxanpartikelfraktionen in dem Gesamtgemisch, zwischen denen keine weitere Fraktion mit einer dazwischenliegenden Größe mehr liegt, kann zwischen 1 : 2 und 1 : 40 liegen, bevorzugt zwischen 1 : 2,5 und 1 : 10 und besonders bevorzugt zwischen 1 : 3,5 und 1 : 6. Besonders bevorzugt wird nur eine Größe oder Gemische mit zwei Anteilen an Organopolysiloxanpartikeln mit unterschiedlichen Radien eingesetzt.

35 Zusätzlich zu den Organopolysiloxanpartikeln (B) kann in der polymerisierbaren Zusammensetzung auch ein Polysiloxan mit (Meth)acryl-Gruppen (C) als Schlagzähigkeitsmodifizierer eingesetzt werden.

Hierbei handelt es sich bevorzugt um ein oligomeres Poly(dimethylsiloxan) oder Polyether-Polysiloxan-Blockcopolymer mit einer zahlenmittleren Molmasse von 1000 bis 10000 g/mol, insbesondere 1000 bis 4000 g/mol. Vorzugsweise hat das Poly(siloxan) 2 bis 8 end- und/oder seitenständig gebundene Meth(acrylgruppen).

40 Diese Polysiloxane mit (Meth)acrylgruppen (C) können z. B. durch Hydrosilylierung von Allylmethacrylat mit oligomeren oder polymeren Polysiloxanen mit end- oder seitenständigen Si-H-Bindungen hergestellt werden. Sie sind beispielsweise kommerziell von der Firma Tego Chemie Service, Deutschland, unter der Bezeichnung Gleitadditive TEGO® Rad 2500 oder 2600 erhältlich.

45 Es zeigte sich, daß die Polysiloxane mit (Meth)acryl-Gruppen (C) hervorragend in flüssigen (Meth)acrylat-Monomeren und Monomermischungen redispersieren lassen und daß ihre Verwendung zu einer deutlich verbesserten Schlagzähigkeit bei den gehärteten polymerisierbaren Zusammensetzungen, führt.

Bevorzugt ist ein Anteil an Polysiloxanen mit (Meth)acryl-Gruppen (C) an der Gesamtmenge der polymerisierbaren Zusammensetzungen von mindestens 0,1 Gew.-%, insbesondere mindestens 1 Gew.-%, und höchstens 20 Gew.-%, insbesondere höchstens 10 Gew.-%.

50 Die polymerisierbaren Zusammensetzungen können noch Füllstoffe (D) enthalten, die wahlweise zur Anbindung an das Polymernetzwerk polymerisierbare (Meth)acrylatgruppen enthalten können oder zu diesem Zweck mit (meth)acrylathaltigen Alkoxy silanen behandelt wurden oder keine anbindbare Gruppen enthalten. Beispiele für Füllstoffe (D), die besonders geeignet sind, sind mit oder ohne Alkoxy silanen behandelte Glaskeramik-Pulver, Aluminiumoxide, Mischoxide, wie  $SiO_2/ZrO_2$ -Mischoxide, oder röntgenopake Füllstoffe, wie Ytterbiumfluoride. Besonders bevorzugt ist Glaspulver, gefällte oder pyrogene Kieselsäure, Bariumsilikatglas, Lithium- oder Aluminiumsilikatglas-Pulver.

55 Füllstoffe (D) werden vorzugsweise in einer Gesamtmenge von vorzugsweise höchstens 95 Gew.-%, insbesondere höchstens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt höchstens 80 Gew.-% in den polymerisierbaren Zusammensetzungen eingesetzt.

60 Die polymerisierbaren Zusammensetzungen können beispielsweise in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren (E) durch Licht, heiß oder kalt polymerisiert werden, wobei sich bevorzugt ein polymeres Netzwerk ausbildet.

65 Lichthärtende Initiatoren (E) sind Benzophenon und seine Derivate sowie Benzoin und seine Derivate. Weitere bevorzugte Photoinitiatoren (E) sind alpha-Diketone, wie 9,10-Phenanthrenchinon, Diacetyl, Fural, Anisil, 4,4'-Dichlorbenzil und 4,4'-Dialkoxybenzil. Besonders bevorzugt wird Campherchinon verwendet. Darüber hinaus eignet sich auch die Gruppe der Acylphosphinoxide gut zur Initiierung der Photopolymerisation.

# DE 198 16 148 A 1

Zur Beschleunigung der Initiierung werden die Photoinitiatoren (E) vorzugsweise zusammen mit einem Reduktionsmittel, besonders bevorzugt mit einem Amin insbesondere einem aromatischen Amin eingesetzt. Beispiele hierfür sind Kombinationen aus Campherchinon und Benzoylperoxid mit N,N-Dimethyl-para-toluidin oder N,N-Cyanoethylmethylanilin. 5

Bei einer Heißpolymerisation können Azoverbindungen, wie 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN), Benzpinakol und 2,2'-Dialkylbenzpinakole eingesetzt werden oder Peroxide, wie Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid, tert-Butylperoatoat oder tert-Butylperbenzoat. 10

Für eine Kalthärtung kann man als Initiatoren (E) Redox-systeme einsetzen, wie zum Beispiel Benzoyl- oder Lauroylperoxid zusammen mit Aminen wie N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin oder andere strukturverwandte Amine. Ebenfalls besonders geeignet sind auch substituierte Barbitursäuren, wie 1-Benzyl-5-phenyl-, 5-n-Butyl- oder 1-Cyclohexyl-5-ethylbarbitursäure. 15

Die Menge an Initiatoren (E) liegt bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 0,8 Gew.-% bezogen auf die Menge der in den polymerisierbaren Zusammensetzungen im Durchschnitt vorhandenen Monomere. 20

Die Polymerisation der Zusammensetzungen kann sowohl in Substanz als auch in einer Emulsionspolymerisation stattfinden. 25

Die polymerisierbaren Zusammensetzungen können auch Peropolymerivate aus (Meth)acrylaten enthalten, um den Volumenschrumpf bei der Polymerisation möglichst gering zu halten.

Für die Einstellung bestimmter Eigenschaften können die polymerisierbaren Zusammensetzungen noch weitere Zusätze, wie Pigmente und Polymerisationsstabilisatoren enthalten. 30

Die durch Polymerisation der polymerisierbaren Zusammensetzungen erhältlichen Polymere sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die polymerisierbaren Zusammensetzungen sind beispielsweise für alle Einsatzgebiete geeignet, wo acrylhaltige Zusammensetzungen (ohne Partikel) verwendet werden. Dies sind insbesondere 35

- a) die Herstellung (meth)acrylatbasierender Formmassen und Gießmassen aller Art, wie z. B. transparente Massen zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen im Haushaltbereich, im Automobilsektor und im technischen, industriellen Bereich als Glasersatz aus verarbeitungstechnischen Gründen (Form der ausgehärteten Masse oder aus Gründen der niedrigeren Dichte im Vergleich zu Glas) z. B. für Gewächshäuser, Lichthäuse, transparente Gerätegehäuse, Haushaltsgegenstände, Lineale, Telefon-Wählscheiben, Linsen, Optische Fasern, dekorative Gegenstände, Autorücklichter, Brillengläser und Kontaktlinsen. So können z. B. neben der Schrumpfdezidierung auch weitere wichtige Polymereigenschaften, wie Härte und Berechnungsindex, durch die erfindungsgemäßen Partikel in den acrylhaltigen Zusammensetzungen modifiziert werden.
- b) gefüllte Systeme, z. B. im Dentalbereich, wie Zahnfüllungen, künstliche Zähne, Brücken, Inlays, Kronen, Provisorien, Prothesen und Gebißplatten und im Haushalt- und Sanitärbereich (z. B. Waschbecken, Küchenspülen, Arbeitsplatten, Griffe, Abdeckungen)
- c) Anwendungen in dünnen Schichten, z. B. in Form von (Meth)acrylat enthaltenden Lacksystemen auf Substraten, wie Metall, Glas, Holz, Kunststoff, Papier, mineralischen Substraten, wie Beton, Ton, Keramik, Stein, etc., sowohl als Basislack, als auch als Decklacksystem, z. B. als kratzfeste Deckschicht.
- d) Anwendungen zur Beschichtung von Geweben und Gittern etc. aus textilen Geweben, mineralischen Geweben oder Glasfasergewebe, metallenen Gittern, z. B. für textiles Bauen.
- e) die Verwendung zum Laminieren von textilen, mineralischen oder Glasfasergeweben.

Bei der Verwendung der polymerisierbaren Zusammensetzung im Dentalbereich sind insbesondere der geringere Volumenschwund bei der Polymerisation nebst niedriger Viskosität und besserer Verarbeitbarkeit vorteilhaft, was für eine Dentalmasse im Composite-Bereich in Verbindung mit hoher Bruch- und Schlagzähigkeit und gegebenenfalls hoher Transparenz besonders vorteilhaft ist. 45

## Patentansprüche

50

### 1. Polymerisierbare Zusammensetzungen, welche

- A) polymerisierbares (Meth)acrylat und
- B) Organopolysiloxanpartikel, die aus einem einzigen Molekül bestehen, vernetzt sind, einen mittleren Durchmesser von 5 bis 200 nm aufweisen, die in einem Lösungsmittel, das ausgewählt wird aus Toluol, Tetrahydrofuran und Wasser bei 20°C zu mindestens 5 Gew.-% löslich sind und bei denen mindestens 80% der Partikel einen Durchmesser besitzen, der höchstens 30% vom mittleren Durchmesser abweicht, umfassen. 55

### 2. Polymerisierbare Zusammensetzungen nach Anspruch 1, bei denen die polymerisierbaren (Meth)acrylate (A) Monomere oder Monomermischungen oder aus polymerisierbaren (Meth)acrylathaltigen Monomeren aufgebaute Oligomere oder Polymere sind.

### 3. Polymerisierbare Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, bei der die Menge an polymerisierbaren (Meth)acrylaten mindestens 10 Gew.-% und höchstens 90 Gew.-% der Gesamtmenge der polymerisierbaren Zusammensetzung beträgt. 60

### 4. Polymerisierbare Zusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 3, bei dem die Organopolysiloxanpartikel (B) aufgebaut sind aus 0,5 bis 80,0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel

65

$[R_3SiO_{1/2}]$  (1).

0 bis 99,0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel

[R<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>]<sub>z</sub> (2).

0 bis 99.5 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel

[RSiO<sub>3</sub>]<sub>z</sub> (3).

0 bis 80.0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel

[SiO<sub>4</sub>]<sub>z</sub> (4) und

0 bis 20.0 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel

[R<sub>a</sub>Si(O<sub>(3-a)/2</sub>)-R<sup>1</sup>-X-(R<sup>1</sup>-Si(O<sub>(3-a)/2</sub>))<sub>n</sub>R<sub>a</sub>] (5).

wobei

R ein Wasserstoffatom oder gleiche oder verschiedene einwertige SiC-gebundene, gegebenenfalls substituierte C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffreste.

R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene zweiwertige SiC-gebundene, gegebenenfalls substituierte C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffreste, welche durch zweibindige, beidseitig an Kohlenstoffatome gebundene Reste aus der Gruppe -O-, -COO-, -OOC-, -CONR<sup>2</sup>-, -NR<sup>2</sup>CO- und -CO- unterbrochen sein können.

R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Rest R.

X einen Rest aus der Gruppe -N=N-, -O-O-, -S-S- und -C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-.

a die Werte 0, 1 oder 2 und,

b die Werte 0 oder 1 bedeuten,

mit der Maßgabe, daß die Summe der Einheiten der allgemeinen Formeln (3) und (4) mindestens 0.5 Gew.-% beträgt.

5. Polymerisierbare Zusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 4, bei dem Anteil an Organopolysiloxanpartikeln (B) an der Gesamtmenge der polymerisierbaren Zusammensetzungen mindestens 0.1 Gew.-% und höchstens 50 Gew.-% beträgt.

6. Polymerisierbare Zusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 5, in denen zusätzlich höchstens 80 Gew.-% an Füllstoffen (D) anwesend sind.

7. Polymerisierbare Zusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 6, in denen Polymerisationsinitiatoren (E) vorhanden sind.

8. Polymere, erhältlich durch Polymerisation der polymerisierbaren Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.

9. Verwendung der polymerisierbaren Zusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 7 und der Polymere nach Anspruch 8 im Dentalbereich.

40

45

50

55

60

65